

# Die rationale Synthese und strukturelle Charakterisierung schwefelreicher Phosphorpolysulfide – $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>\*\*

Thomas Rödl, Richard Weihrich, Julia Wack, Jürgen Senker und Arno Pfitzner\*

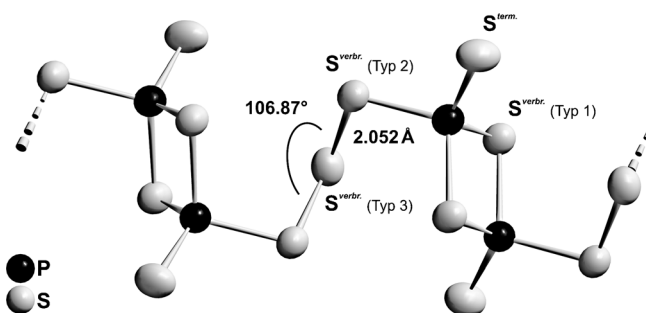
Professor Roger Blachnik gewidmet

Im System Phosphor-Schwefel ist eine große Zahl binärer Verbindungen bekannt. Sie bestehen bis auf P<sub>14</sub>S<sup>[1]</sup> aus diskreten Käfigmolekülen der Zusammensetzung P<sub>4</sub>S<sub>n</sub> ( $n = 3$ –10). Formal lassen sich die Käfige ableiten von weißem Phosphor (dem tetraedrisch aufgebauten P<sub>4</sub>), und zwar entweder durch Insertion von Schwefelatomen in P-P-Bindungen oder durch exocyclische Addition von Schwefel an Phosphor. Der maximale Schwefelgehalt wird in P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> beobachtet.<sup>[2]</sup> Die stöchiometrisch schmelzenden Phosphorsulfide P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> und P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> sind durch die Umsetzung stöchiometrischer Mengen der Elemente in der Schmelze zugänglich.<sup>[3]</sup> Andere Phosphorsulfide sind auf diesem Weg allerdings nicht erhältlich. So wird z. B.  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> durch Rühren einer Lösung von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Schwefel und katalytischen Mengen von Iod in trockenem Schwefelkohlenstoff unter dreitägiger Einwirkung von diffusem Tageslicht bei Raumtemperatur erhalten.<sup>[4]</sup> Jason beschrieb Triphenylarsen- und Triphenylantimonsulfid als Schwefelübertragungsreagentien für die Synthese von z. B.  $\gamma$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.<sup>[5]</sup> Auch [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>S ist ein sehr nützliches Sulfurierungsreagens.<sup>[6]</sup> Im Gegensatz dazu lässt sich Schwefel mit Triphenylphosphin abstrahieren.<sup>[7]</sup> Die Synthese von Phosphorsulfiden ergibt sehr häufig Mischungen verschiedener Verbindungen. Dazu kommt, dass mehrere Modifikationen von Phosphorsulfiden derselben Zusammensetzung bekannt sind. Die Nomenklatur dieser Verbindungen ist allerdings nicht systematisch. So wird eine verwirrende Mischung aus griechischen Buchstaben als Präfixen und römischen Ziffern als numerischen Indices zur Unterscheidung sowohl von unterschiedlichen Konstitutionsisomeren als auch von verschiedenen kristallinen Modifikationen identischer Käfigmoleküle verwendet. Hier werden griechische Buchstaben verwendet, um zwei Polymorphe zu unterscheiden und auch die chronologische Reihenfolge ihrer Entdeckung zu symbolisieren.

Wie eingangs erwähnt, handelt es sich bei P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> um das schwefelreichste, strukturell charakterisierte Phosphorsulfid.

Es gibt jedoch Hinweise auf Verbindungen mit noch höherem Schwefelgehalt, also P<sub>4</sub>S<sub>n</sub> mit  $n > 10$ .<sup>[8]</sup> Schon 1910 vermutete Stock, dass P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> nicht die schwefelreichste Verbindung im System Phosphor-Schwefel ist.<sup>[9]</sup> Démarcq synthetisierte PS<sub>x</sub> ( $x = 3$ –75) aus P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und einem Schwefelüberschuss bei 300 °C.<sup>[10]</sup> Die <sup>31</sup>P-Lösungs-NMR-Spektren dieser Ansätze gaben Hinweise auf eine Reihe neuer Verbindungen. Sie wurden als „Phosphorpolysulfide“ (oder auch „Phosphorpersulfide“) bezeichnet, um das Vorliegen von S-S-Bindungen anzudeuten. Trotz umfangreicher Untersuchungen im System Phosphor-Schwefel sind bisher keinerlei Strukturinformationen zu „Phosphorpolysulfiden“ literaturbekannt.

Mehr als 150 Jahre nach der Entdeckung von P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> durch Berzelius im Jahre 1843 beschreiben wir hier die ersten Strukturbestimmungen an Phosphorpolysulfiden,  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Die Strukturen der Titelverbindungen unterscheiden sich drastisch von denen der bisher bekannten Phosphorsulfide. Im Unterschied zu diesen bestehen sie nicht aus diskreten Käfigmolekülen, sondern aus neutralen Polymersträngen mit kovalenten S-S-Bindungen. Beide Polymere – catena-P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und in  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> – sind sehr ähnlich aufgebaut: Jedes Phosphoratom ist tetraedrisch von Schwefel umgeben. Diese PS<sub>4</sub>-Tetraeder sind zu P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Einheiten kantenverknüpft, die als Thiophosphationen P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup> in M<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (M = Ag, K, Cs) vorliegen.<sup>[11]</sup> Über zusätzliche Schwefelatome werden diese Einheiten zu den in Abbildung 1 gezeigten Polymeren verknüpft.



**Abbildung 1.** Ausschnitt aus einem Polymerstrang in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> mit kovalenten S-S-Bindungen und drei verschiedenen Typen verbrückender Schwefelatome. Bis auf kleine Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln sind die Polymere in  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> identisch. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 60%.

Die Bindungslängen und -winkel in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> sind nahezu identisch. Gemäß der Beschreibung als Phosphorpolysulfide treten in den Polymeren kovalente S-S-Bindungen in

[\*] T. Rödl, Dr. R. Weihrich, Prof. Dr. A. Pfitzner  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: arno.pfitzner@chemie.uni-regensburg.de

J. Wack, Prof. Dr. J. Senker  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie III, Universität Bayreuth  
95440 Bayreuth (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1415 gefördert (Projekt WE4284/3-1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103485> zu finden.

Form von drei verknüpften Schwefelatomen (-S-S-S-) auf. Die S-S-Bindungslängen variieren nur leicht von 2.050(2) bis 2.052(2) Å und liegen damit im Bereich kovalenter S-S-Einfachbindungen. Der Winkel  $\angle(\text{S-S-S})$  beträgt 106.87(7)° in  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  bzw. 105.84(5)° in  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ . Die Bindungssituation ist vergleichbar zu der in elementarem Schwefel,  $\alpha\text{-S}_8$ . Auch in den  $\text{S}_3^{2-}$ -Einheiten in  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$  treten mit  $d(\text{S-S}) = 2.046(3)\text{--}2.057(4)$  Å und  $\angle(\text{S-S-S}) = 108.3(2)^\circ$  ähnliche Parameter auf.<sup>[12]</sup> Zwischen Phosphor und den terminalen Schwefelatomen treten erwartungsgemäß kleinere Abstände  $d(\text{P-S}^{\text{term}})$  auf als zwischen Phosphor und den verbrückenden Schwefelatomen  $d(\text{P-S}^{\text{verbr.}})$ . Sie liegen bei  $1.912(1) \leq d(\text{P-S}^{\text{term}}) \leq 1.919(2)$  Å bzw. bei  $2.099(2) \leq d(\text{P-S}^{\text{verbr.}}) \leq 2.122(2)$  Å, entsprechend einer formalen Phosphor-Schwefel-Doppelbindung bzw. einer Phosphor-Schwefel-Einfachbindung. Für die bisher bekannten Phosphorsulfide werden ähnliche Werte beobachtet. Wie in Abbildung 1 gezeigt, treten drei unterschiedliche verbrückende Schwefelatome auf. Typ 1 verknüpft zwei Phosphoratome in den  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten, Typ 2 verbrückt ein Phosphor- und ein Schwefelatom, und Typ 3 liegt zwischen zwei Schwefelatomen. Gemäß dieser Unterteilung kann man für die verbrückenden Schwefelatome drei verschiedene Oxidationszahlen ableiten: -II (Typ 1), -I (Typ 2) und 0 (Typ 3); Phosphor ist fünfwertig.

Tabelle 1 enthält grundlegende kristallographische Daten für  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ . Wie bereits erwähnt, ist die Konstitution der Polymere in der alpha- und in der beta-Modifikation

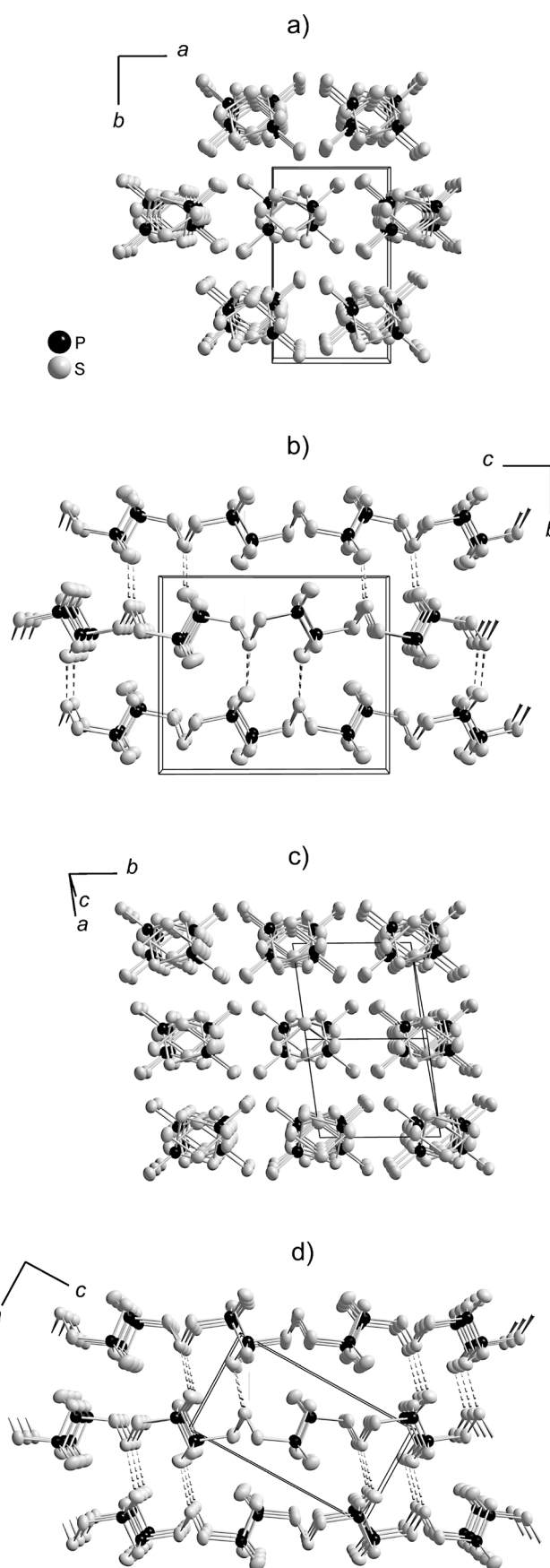
**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .

Verbindung	$\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$	$\beta\text{-P}_2\text{S}_7$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonst. <sup>[a]</sup> [Å] und [°]		
<i>a</i>	6.526(2)	6.032(3)
<i>b</i>	10.817(4)	6.512(2)
<i>c</i>	12.580(3)	11.095(5)
$\alpha$		82.62(4)
$\beta$	93.24(2)	89.20(5)
$\gamma$		85.28(4)
Volumen [Å <sup>3</sup> ], <i>Z</i>	<i>V</i> 886.6(4), 4	430.7(3), 2

[a] Verfeinert an Pulverdaten.

mehr oder weniger identisch. Wie kommt also der Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen zustande? Diese sind für  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  in Abbildung 2 mit Blick parallel und senkrecht zu den Polymerketten dargestellt. Wie zu erkennen ist, verlaufen die Polymere zwar in beiden Modifikationen parallel zueinander, sind aber unterschiedlich angeordnet – es liegt also Packungspolymorphie vor. Für  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  beobachtet man eine hexagonale Stabpackung (Bienenwabenmuster), während  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  das Motiv einer tetragonalen Stabpackung zeigt. Obwohl die Anordnung der Polymerstränge, wie in Abbildung 2 gezeigt, im Festkörper sehr

**Abbildung 2.** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von a,b)  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und c,d)  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  mit Blick parallel (a,c) und senkrecht (b,d) zu den Polymersträngen.  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  bildet eine hexagonale (Bienenwabenmuster) und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  eine tetragonale Stabpackung. Gestrichelte Linien stellen kurze Abstände zwischen den Polymersträngen mit  $d(\text{S}\cdots\text{S}) \approx 3.3$  Å dar.

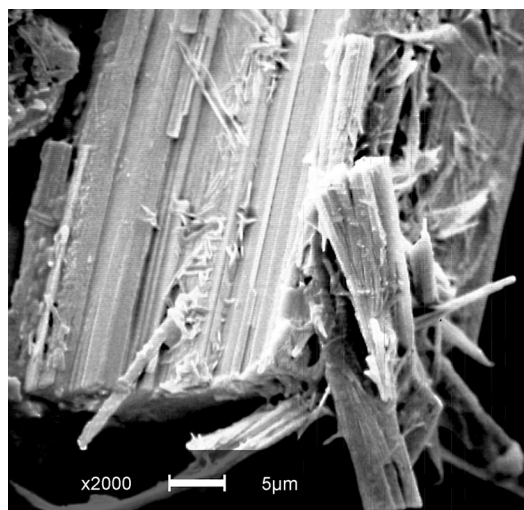


unterschiedlich ist, treten in beiden Modifikationen kurze Abstände  $d(\text{S}\cdots\text{S}) \approx 3.3 \text{ \AA}$  zwischen den Polymeren auf, die deutlich unterhalb der Summe der Van-der-Waals Radien von ca.  $3.6 \text{ \AA}$  liegen. Diese relativ kleinen Abstände treten sowohl zwischen  $\text{S}^{\text{term}}$  eines Stranges und  $\text{S}^{\text{verbr.}}$  (Typ 1) des Nachbarstranges als auch zwischen  $\text{S}^{\text{term}}$  und  $\text{S}^{\text{verbr.}}$  (Typ 3) auf.  $\text{S}^{\text{verbr.}}$  (Typ 2) zeigt in beiden Modifikationen Interpolymerabstände nur im Bereich des Van-der-Waals Abstandes, also etwa  $3.55 \text{ \AA}$ . Die berechneten Dichten  $\rho_{\text{Röntgen}}(\alpha\text{-P}_2\text{S}_7) = 2.145 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\rho_{\text{Röntgen}}(\beta\text{-P}_2\text{S}_7) = 2.208 \text{ g cm}^{-3}$  ergeben eine geringfügig bessere Raumerfüllung für die tetragonale Stabpackung. Auch wenn der Unterschied gering ist, ist dieser Befund doch unerwartet, da für gewöhnlich eine ideale hexagonale Stabpackung die höhere Dichte hat.<sup>[13]</sup> Diese Abweichung kommt sicherlich durch eine nicht ideale Packung der eindimensionalen Phosphorpolysulfidstränge und deren Abweichungen von der idealen Stabform zustande. Ungeachtet dieser Unterschiede in der Packung zeigen beide Polymere eine Translationsperiode von  $d_{\text{mittel}} = 12.565 \text{ \AA}$ ; die Unterschiede zwischen beiden Modifikationen sind kleiner als  $0.1 \text{ \AA}$ .

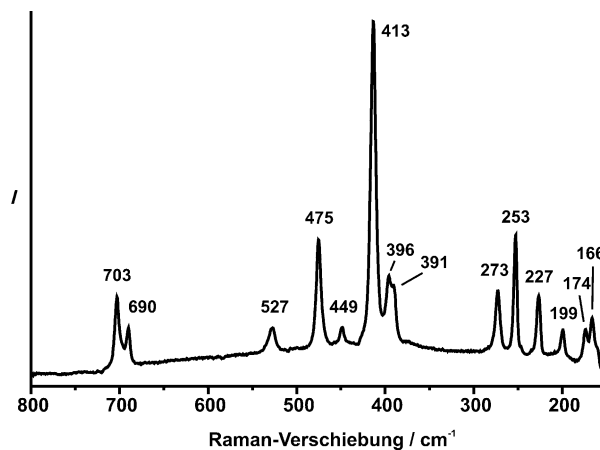
Die Verwendung von katalytischen Mengen wasserfreien Eisen(III)-chlorids als Mineralisator<sup>[14]</sup> ist ein neuer experimenteller Zugang zu solchen Substanzen. In diesem Fall führt das zu einer Mischung von kristallinem  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ . Dagegen wird ohne  $\text{FeCl}_3$  lediglich ein vollständig glasartiges Reaktionsprodukt erhalten. Die Verwendung des Mineralisators impliziert die Bildung flüchtiger Gasphasenspezies, die die Bildung der kristallinen Produkte unterstützen. Aus den Intensitätsverhältnissen der Röntgenpulverdiagramme (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen) lässt sich ein Mengenverhältnis von 60:40 ( $\alpha/\beta$ ) abschätzen. Die Bedeutung des Mineralisators für die Bildung eines kristallinen Reaktionsprodukts wird auch durch die thermischen Analysen deutlich (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen). So zeigt sich der breite endotherme Peak bei  $288^\circ\text{C}$  nur im ersten Aufheizzyklus; in nachfolgenden Aufheizzyklen treten bis  $400^\circ\text{C}$  keinerlei weitere Effekte auf, da nach dem ersten Aufschmelzen keine kristalline Phase mehr gebildet wird.

Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum (Abbildung S4 und Tabelle S1 der Hintergrundinformationen) des Reaktionsproduktes bestätigt die röntgenographischen Analysen. Die Signalentfaltung ergibt unter Berücksichtigung der Intensitäten drei Paare von Signalen. Die Resonanzen bei  $\delta = 60.1$  und  $57.9 \text{ ppm}$  (ca. 50% relative Intensität) können der  $\alpha$ -Modifikation zugeordnet werden, das Paar bei  $\delta = 63.8$  und  $54.0 \text{ ppm}$  (ca. 40%) gehört zu  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ . Das dritte Paar bei  $\delta = 62.5$  und  $57.4 \text{ ppm}$  (ca. 10%) wird womöglich durch eine Verunreinigung hervorgerufen, die röntgenographisch nicht detektiert wurde. Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahmen zeigen den faserförmigen Wuchs der Phosphorpolysulfide (Abbildung 3).

Eine hilfreiche Methode zur Charakterisierung solcher Verbindungen ist die Raman-Spektroskopie. Das Spektrum einer Mischung von  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  ist in Abbildung 4 dargestellt. Es zeigt eine ganze Reihe scharfer Resonanzen, die in drei Bereiche eingeteilt werden können: P-S-Streckschwingungen der terminal gebundenen Schwefelatome bei  $690\text{--}710 \text{ cm}^{-1}$ , P-S- und S-S-Streckschwingungen unter Be-



**Abbildung 3.** REM-Aufnahme einer polykristallinen Probe der Phosphorpolysulfide, die deren faserförmige Morphologie zeigt.



**Abbildung 4.** Raman-Spektrum einer Mischung von  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .

teilung der anderen Schwefelatome im Bereich von  $390\text{--}530 \text{ cm}^{-1}$  und schließlich der Bereich der Deformationsschwingungen bei  $160\text{--}275 \text{ cm}^{-1}$ .

In Anlehnung an die Schwingungszuordnung für  $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ <sup>[11c]</sup> können die Streckschwingungen der Titelverbindungen zugeordnet werden:  $\nu(\text{P}_2\text{S}_2\text{-Ring})$  bei 413, 396 und  $391 \text{ cm}^{-1}$ ; die höherfrequenten Banden bei 449, 475 und  $527 \text{ cm}^{-1}$  müssen Schwingungen der verbrückenden  $\text{S}_3$ -Gruppe zugeordnet werden.<sup>[15]</sup> Folgende Schwingungsfrequenzen werden beobachtet (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 703w, 690vw, 527vw, 475 m, 449vw, 413vs, 396w, 391w(sh), 273w, 253 m, 227w, 199vw, 174vw und 166w. Eine zuverlässige Zuordnung aller Schwingungsfrequenzen erfordert aufwändige theoretische Untersuchungen, die Gegenstand weiterer Arbeiten sind.

Die Hochtemperatursynthese von  $\text{P}_2\text{S}_7$  aus  $\text{P}_4\text{S}_3$  und elementarem Schwefel unter Verwendung katalytischer Mengen von  $\text{FeCl}_3$  zeigt einen neuen Reaktionsweg von Phosphorchalkogeniden mit Metallhalogeniden auf. So konnten wir kürzlich die Eisen(III)-katalysierte Bildung von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  in  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel beobachten,<sup>[16]</sup> während bei der Umsetzung von  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  mit  $\text{TiCl}_4$  in Lösung  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$  entsteht.<sup>[12]</sup>



Im Unterschied dazu bleiben die Käfigmoleküle in Addukten mit  $\text{TaCl}_5$ <sup>[17]</sup> oder gar in Cokristallen mit  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ <sup>[18]</sup> erhalten, wenn die Reaktionen in Lösung ablaufen. Man kann aus diesen Befunden schließen, dass  $\text{P}_2\text{S}_7$  thermodynamisch stabil ist. Orientierende Rechnungen ergaben eine Stabilisierungsenergie von  $(120 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$  für beide Modifikationen relativ zu molaren Mengen schwarzen Phosphors und  $\text{S}_8$  (siehe Hintergrundinformationen). Der Einfluss der Packung der Polymerstränge auf die elektronischen Strukturen wird durch geringfügig unterschiedliche Energien und Bandstrukturen deutlich. Die Rechnungen beschreiben sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ - $\text{P}_2\text{S}_7$  als indirekten Halbleiter mit einer berechneten Bandlücke (2.0 eV), die kleiner als die experimentell ermittelte optische Bandlücke von 2.55 eV ist (Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Das oben beschriebene Modell polarer kovalenter S-P-Bindungen wird in der ELF-Analyse (ELF = Elektronenlokalisierungsfunktion; Abbildung S6 der Hintergrundinformationen) und durch die berechneten Partialladungen für  $\text{S}^{\text{term.}}$  ( $Q = -0.89$ ),  $\text{S}^{\text{verbr.}}$  (Typ 1) ( $Q = -0.57$ ),  $\text{S}^{\text{verbr.}}$  (Typ 2) ( $Q = -0.21$ ) und  $\text{S}^{\text{verbr.}}$  (Typ 3) ( $Q = 0$ ) bestätigt.

Offensichtlich zeichnet sich die Reaktivität der hart Lewis-sauren, elektronenarmen Übergangsmetallkationen gegenüber Phosphor- und Arsenchalkogenidkafigen durch eine wesentlich größere Diversität aus als die der elektronenreichen, weichen Lewis-Säuren  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$ . Die Halogenide dieser Metalle reagieren bei hohen Temperaturen und auch in Lösung üblicherweise unter Erhaltung oder gar Bildung neuer Käfigmoleküle.<sup>[19]</sup>

## Experimentelles

Die Phosphorpolysulfide  $\alpha$ - $\text{P}_2\text{S}_7$  und  $\beta$ - $\text{P}_2\text{S}_7$  entstehen bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von  $\text{P}_4\text{S}_3$  und Schwefel bei 250 °C binnen 10 Tagen in evakuierten Kieselglasampullen. Dabei wird wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  in katalytischen Mengen als Mineralisator eingesetzt. Die gelben Kristalle sind tagelang luftstabil und nicht löslich in  $\text{CS}_2$ . Röntgenpulverdiagramme wurden auf einem STOE STADI P aufgenommen ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), Einkristalluntersuchungen erfolgten auf einem STOE IPDS I.<sup>[20]</sup>

Raman-Spektren wurden auf einem Varian-FT-Raman-Modul, gekoppelt an ein FTS-7000e-Spektrometer mit Nd:YAG-Laser (Anregungswellenlänge  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) und stickstoffgekühltem Germaniumdetektor, gemessen. Dazu wurden polykristalline Proben in Durranglaskapillaren mit 1.5 mm Außendurchmesser eingeschmolzen. Die Auflösung war  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Spektren wurden mit der Varian Resolutions Pro Software ausgewertet.<sup>[21]</sup> Das REM-Foto wurde mit einem Zeiss-DSM-950-Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Elektronische Energien und Bandstrukturen wurden mit All-Elektronenrechnungen<sup>[22]</sup> unter Verwendung von DFT-GGA- und B3LYP-Hybridfunktionalen berechnet. Zur Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion und der Bader-Ladungen kam TOPOND 98<sup>[22c]</sup> zum Einsatz.

Eingegangen am 20. Mai 2011,

veränderte Fassung am 27. Juli 2011

Online veröffentlicht am 26. September 2011

**Stichwörter:** Phosphor · Polymere · Polysulfide · Schwefel · Strukturaufklärung

- [2] a) J. Berzelius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1843**, 46, 251; b) A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 217; c) R. Blachnik, J. Matthiesen, A. Mueller, H. Nowotnick, H. Reuter, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, 213, 233.
- [3] R. Blachnik, A. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 457, 91.
- [4] R. Boulouch, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1904**, 138, 363.
- [5] M. E. Jason, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2641.
- [6] A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 809.
- [7] a) M. Miesel, H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 373, 265; b) W. Bues, M. Somer, W. Brockner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 476, 153; c) J.-J. Barieux, M. C. Démarcq, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 176; d) T. Bjorholm, H. J. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 27; e) R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, B. Engelen, K. Boldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1637.
- [8] a) W. Kuchen, H. G. Beckers, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 163; b) K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 683; c) R. Förthmann, A. Schneider, *Z. Phys. Chem.* **1966**, 49, 22; d) H. Vincent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 4517; e) J. Neels, A.-R. Grimmer, M. Meisel, G.-U. Wolf, H. Jancke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 547, 83; f) R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, B. Engelen, K. Boldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1637.
- [9] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 1223.
- [10] M. C. Démarcq, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 33, 127.
- [11] a) P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 3561; b) C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1575; c) W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 520, 51.
- [12] D. Hoppe, A. Pfützner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1986.
- [13] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, 33, 914.
- [14] a) H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 713; b) S. Lange, M. Bawohl, R. Wehrich, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5654.
- [15] a) P. Boolchand, P. Chen, U. Vempati, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, 355, 1773; b) L. Koudelka, M. Pisarcik, M. S. Gutenev, L. N. Blinov, *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, 8, 933.
- [16] T. Rödl, A. Pfützner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1507.
- [17] a) D. Hoppe, A. Pfützner, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 58; b) D. Hoppe, D. Schemmel, M. Schütz, A. Pfützner, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7129; c) H. Nowotnick, K. Stumpf, R. Blachnik, H. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 693.
- [18] D. Hoppe, A. Pfützner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1771.
- [19] a) A. Pfützner, S. Reiser, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2451; b) A. Pfützner, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1891; c) A. Pfützner, S. Reiser, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4160; d) S. Reiser, G. Brunklaus, J. H. Hong, J. C. C. Chan, H. Eckert, A. Pfützner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4228; e) T. Nilges, S. Reiser, A. Pfützner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 563; f) S. Nilges, T. Nilges, H. Häuseler, A. Pfützner, *J. Mol. Struct.* **2004**, 706, 89; g) M. F. Bräu, A. Pfützner, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4464; h) M. F. Bräu, A. Pfützner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 935; i) J. Wachter, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2078; j) A. Biegerl, C. Gröger, H. R. Kalbitzer, A. Pfützner, J. Wachter, R. Wehrich, M. Zabel, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 1719.
- [20] Einkristallstrukturanalyse und kristallographische Daten für  $\alpha$ - $\text{P}_2\text{S}_7$ :  $M_r = 286.36 \text{ g mol}^{-1}$ , STOE IPDS,  $T = 296(2) \text{ K}$ ,  $\text{MoK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $2\theta_{\text{max}} = 50.30^\circ$ , Kristallgröße  $0.15 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 6.526(2)$ ,  $b = 10.817(4)$ ,  $c = 12.580(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.24(2)^\circ$ ,  $V = 886.6(4) \text{ \AA}^3$  (Gitterkonstanten aus Pulverdaten verfeinert [WinXPOW, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2000], Transmission, STOE STADI P,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ )),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.145 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) =$

[1] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.

2.050 mm<sup>-1</sup>, 8088 gemessene Reflexe, 1544 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.0643$ , numerische Absorptionskorrektur (X-RED32, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2004**) nach Optimierung der Kristallbeschreibung (X-SHAPE, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**), Strukturlösung durch Direkte Methoden (SIR2004, M. C. Burla, C. Rocco, M. Camalli, B. Benedetta, G. L. Casciaro, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 381), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112), 82 Parameter,  $R_1(I \geq 2\sigma(I))=0.0303$ ,  $wR_2(I \geq 2\sigma(I))=0.0470$ ,  $R_1(\text{alle Reflexe})=0.0693$ ,  $wR_2(\text{alle Reflexe})=0.0529$ , GooF=0.836, Restelektronendichten = 0.280/–0.278 e Å<sup>-3</sup>.

Einkristallstrukturanalyse und kristallographische Daten für  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>:  $M_r=286.36$  g mol<sup>-1</sup>, STOE IPDS,  $T=296(2)$  K, MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å),  $2\theta_{\text{max}}=51.58^\circ$ , Kristallgröße  $0.24 \times 0.05 \times 0.04$  mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a=6.032(3)$ ,  $b=6.512(2)$ ,  $c=11.095(5)$  Å,  $\alpha=82.62(4)$ ,  $\beta=89.20(5)$ ,  $\gamma=85.28(4)^\circ$ ,  $V=430.7(3)$  Å<sup>3</sup> [Gitterkonstanten aus Pulverdaten verfeinert (WinXPOW), Transmissionsaufbau, STOE STADI P],  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=2.208$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=2.110$  mm<sup>-1</sup>, 6122 gemessene

Reflexe, 1557 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.0240$ , numerische Absorptionskorrektur (X-RED) nach Optimierung der Kristallbeschreibung (X-SHAPE), Strukturlösung durch Direkte Methoden (SIR2004), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL), 82 Parameter,  $R_1(I \geq 2\sigma(I))=0.0223$ ,  $wR_2(I \geq 2\sigma(I))=0.0477$ ,  $R_1(\text{alle Reflexe})=0.0294$ ,  $wR_2(\text{alle Reflexe})=0.0490$ , GooF=0.974, Restelektronendichten = 0.445/–0.192 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-423061 ( $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>) und CSD-423062 ( $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>) angefordert werden.

- [21] Resolutions Pro Software, Molecular Spectroscopy Solutions, Varian Inc. Version 4.1.0.101, **2006**.  
 [22] a) K. Koepf, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1743; b) R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL09 user's manual, University of Torino, Turin, **2009**; c) C. Gatti, Topond98, user's manual, Mailand, **1998**.